[Claim 1] An ink composition comprising at least one dye selected from water-soluble dyes represented by the following general formulas (1) to (3) and a compound represented by the following general formula (I):

General Formula (I)

[Formula 1]

(In general formula (1) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> each independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group. R<sup>4</sup> represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 1 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by general formula (1) have at least one ionic hydrophilic group in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 1

[Formula 2]

Mark \* indicates a connecting site.

General Formula (2)

[Formula 3]

$$\begin{array}{c|c}
R^{5} & N = N - R^{6} \\
N & Z_{a} \\
Z_{c} - Z_{b}
\end{array}$$

(In general formula (2)  $R^5$  represents a hydrogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group.  $Z_a$  represents -N=, -NH-, or  $-C(R^{11})=$ .  $Z_b$  and  $Z_c$  each independently represent -N= or  $-C(R^{11})=$ . Herein,  $R^{11}$  represents a hydrogen atom or a non-metallic substituent group.  $R^6$  represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 2 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by

general formula (2) have at least one ionic hydrophilic group
in molecules.)

Heterocyclic Groups of Group 2

### [Formula 4]

Mark \* indicates a connecting site.

General Formula (3)

### [Formula 5]

$$R^{0}$$
 $N = N - R^{10}$ 
 $N = N - R^{10}$ 

(In general formula (3) R<sup>7</sup> and R<sup>9</sup> each independently represent a hydrogen atom, a cyano group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkylthio group, an arylthio group, or an ionic hydrophilic group. R<sup>8</sup> represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group,

an aryl group, an aryloxy group, a cyano group, an acylamino group, a sulfonylamino group, an alkoxycarbonylamino group, an ureido group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a sulfonyl group, an acyl group, an alkylamino group, an arylamino group, a hydroxy group, or an ionic hydrophilic group. R<sup>10</sup> represents a heterocyclic group which is selected from the following heterocyclic groups of Group 3 and may be substituted. However, the water-soluble dyes represented by general formula (3) have at least one ionic hydrophobic group in molecules.) Heterocyclic Groups of Group 3

[Formula 6]

Mark \* indicates a connecting site.

General Formula (I)

#### [Formula 7]

(In general formula (I)  $R^{101}$  and  $R^{102}$  each independently represent a hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group, an acyl group, an aliphatic oxycarbonyl group, an aromatic oxycarbonyl group, an aliphatic sulfonyl group, an aromatic sulfonyl group, a substituted unsubstituted carbamoyl group, or a substituted or unsubstituted thiocarbamoyl group. R<sup>103</sup> represents aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group, an aliphatic oxy group, an aromatic oxy group, an aliphatic thio group, an aromatic thio group, an acyloxy group, an aliphatic oxycarbonyloxy group, an aromatic oxycarbonyloxy group, a substituted or unsubstituted amino group, or a hydroxy group. Herein,  $R^{101}$  and  $R^{102}$ ,  $R^{102}$  and  $R^{103}$ , or  $R^{103}$  and  $R^{101}$  may combine with each other to form a five to seven-member ring except a 2,2,6,6-tetraalkylpiperidine skeleton.)

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-41163 (P2003-41163A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)	
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6	
B41J 2/01		B41M 5/00	E 2H086	
B41M 5/00		C 0 9 B 29/36	4J039	
C 0 9 B 29/36		29/48		
29/48		В41Ј 3/04	101Y	
		審査請求 未請求 請求	項の数4 OL (全36頁)	
(21)出願番号	特願2001-224807(P2001-224807)	(71)出願人 000005201		
		富士写真フイ	ルム株式会社	
(22)出顧日	平成13年7月25日(2001.7.25)	神奈川県南足	柄市中沼210番地	
		(72)発明者 西田 伸洋		
		神奈川県南足	柄市中沼210番地 富士写真	
		フイルム株式	会社内	
		(72)発明者 藤原 淑記		
			柄市中沼210番地 富士写真	
		フイルム株式	会社内	
		(74)代理人 100105647		
		弁理士 小栗	基 昌平 (外4名)	
	-		最終頁に続く	

### (54) 【発明の名称】 インク組成物およびインクジェット記録方法

#### (57)【要約】

【課題】吐出安定性が高く、色相、耐候性および画質が 改善され、耐水性に優れた画像を与えることができ、特 にインクジェット記録用に好ましく用いられるインク組 成物を提供すること、さらには良好な吐出安定性の基 で、優れた耐水性、色相、耐候性および高画質の画像を 与えることができるインクジェット記録方法を提供する こと。

【解決手段】特定構造の染料が水性媒体中に溶解または 分散しており、少なくとも1種の水溶性有機溶剤、およ び特定構造の含窒素化合物を含有しているインク組成 物、さらにはこのインク組成物を用いたインクジェット 記録方法が提供される。

#### 【特許請求の範囲】

『請求項1】 下記一般式(1)  $\sim$  (3) で表される水 溶性染料から選択される少なくとも1種と、下記一般式(I) で表される化合物とを含有することを特徴とするインク組成物。

#### 一般式(1)

#### 【化1】

\* (一般式 (1) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を

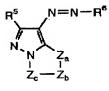
シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R\*は、下記複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は分子中に少なくとも1つのイオン

複素環基の群1

性親水性基を有する。)

#### 10 【化2】

### 一般式(2) 【化3】



(一般式 (2) 中、R⁵は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アリールチオ基、またはイオン性

親水性基を表す。Z a は、-N = 、-N H - 、または-C ( $R^{11}$ ) = を表す。Z b およびZ c は、各々独立し 30 て、-N = または-C ( $R^{11}$ ) = を表す。ここで、 $R^{11}$  は水素原子または非金属置換基を表す。 $R^{6}$ は、下記複素環基の群 2 から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも 1 つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群 2

【化4】

一般式(3) 【化5】

(一般式(3)中、R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、各々独立して、水 素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、ア ラ - キル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチ オ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>8</sup>は、水素原 30 【化6】 子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー\*

\*ル基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、 20 スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、 ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコ キシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル 基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリ ールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基 を表す。R<sup>10</sup>は、下記複素環基の群3から選ばれる置換 されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(3) で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイ オン性親水性基を有する。)

複素環基の群3



(上記一般式(I)中、R<sup>101</sup>およびR<sup>102</sup>は、各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族スルホニル基、置換もしくは無置換のカルバモイル基、または置換もしくは無置換のチオカルバモイル基を表す。R<sup>103</sup>は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、またはヒドロキシ基を表す。但し、R<sup>101</sup>とR<sup>102</sup>、R<sup>102</sup>とR<sup>103</sup>、R<sup>103</sup>とR<sup>101</sup>は、互いに結合して、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン骨格を除いた5~7員環を形成してもよい。)

【請求項2】 一般式(I)で表される化合物が、一般式(IA)および(IB)で表される化合物を含有すること 20を特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

#### 【化8】

(一般式 (IA) および (IB) 中、R<sup>101</sup>およびR<sup>102</sup>は、 一般式 (I) の場合と同義である。R<sup>111</sup>~R<sup>113</sup>は、一 30 般式 (I) のR<sup>101</sup>と同義である。)

【請求項3】 請求項1または2に記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項4】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する 受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて 吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット 記録方法であって、

インク滴が請求項1または2に記載のインク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性に優れたインクジェット記録に用いられるインク組成物およびこのインク組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いイン クジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、 フィルム、布等に印字するために広く利用されている。 インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性、臭気、安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、多くの水性インクは分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため透明性、色濃度が高いという利点を有するものの、耐水性が悪くいわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じ著しい印字品質の低下や、更に耐光性、耐酸化性ガス(SOx、NOx、オゾン等)性などの画像保存性が著しく悪いという欠点を有していた。

【0004】既にインクジェット用として様々な染料や 顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全て の要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状 である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与さ れているような、従来からよく知られている染料や顔料 では、インクジェット記録用インクに要求される色相と 堅牢性とを両立させることは難しい。特開平2-212 566号公報には、色相と光堅牢性の両立を目的とした インクジェット用インクが開示されている。しかし、同 公報で用いている染料は、色相の改善と光堅牢性が不十 分である。同公報に記載の色素には、湿熱堅牢性にも問 題がある。また、特開平4-22714号公報には、感 熱転写用色素として、チアジアゾリルーアゾーピラゾー ルイエロー色素が示されているが、この色素は、水溶液 への溶解性が不十分であり、インクジェット用水溶性イ ンクとしては使用することができない。

40 【0005】また顔料や分散染料を用いた水性インクも 種々提案されている。例えば特開昭56-157468 号公報、特開平4-18468号公報、特開平10-1 10126号公報、特開平10-195355号公報に 記載されている。これらの方法によって耐水性は改良されるものの完全ではなく、特に顔料インクの場合は染料インクに比べ発色が劣ること、分散物の保存安定性に欠けるため吐出口での目詰まりを起こしやすいなどの欠点を有していた。また、分散染料を用いた場合は透明性や色濃度の点では水溶性染料と同等であるが、画像保存性 50 について水溶性染料に比較して大きく良化することはな

かった。

「0006】また特開昭58-45272号公報ではウ レタンポリマーラテックス粒子に染料を内包させる方法 が提案されているが、所望の濃度に染料を内包すると分 散安定性に優れた着色粒子が得にくいという欠点を有し ていた。更に、特開平10-279873号公報にはア クリル系ポリマーと油溶性染料を有機溶媒に溶かし、分 散後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作 る方法が開示されているが、記録画像品質、特に写真画 質用の紙媒体に記録した際の品質や連続記録における安 10 定性に問題があった。一方、特公平5-76977号公 報には、有機溶媒に油溶性染料を溶解し分散せしめたイ ンク組成物が開示されているが、ここで規定された有機 溶媒は一般に油溶性染料との相溶性が不充分なために記 録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出しノ ズルの目詰まりの原因となる事が明らかになった。また 画像保存性を改良するために特開平1-170674号 公報には紫外線吸収剤および/または酸化防止剤を含有 したインクジェット用記録液が開示されているが、耐光 性の点で十分とは言えなかった。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吐出 安定性が高く、色相、耐候性および画質が改善され、耐 水性に優れた画像を与えることができ、特にインクジェ ット記録用に好ましく用いられるインク組成物を提供す ることにある。本発明の他の目的は、良好な吐出安定性 の基で、優れた耐水性、色相、耐候性および高画質の画 像を与えるインクジェット記録方法を提供することにあ る。

[0008]

30 【化10】 \*印は連結部位を示す。

【0012】一般式(2)

[0013]

【化11】

(5) 寺開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 3 (P 2 0 0 3 - 4 1 1 6 3 A)

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構 成のインク組成物およびインクジェット記録方法により 達成される。即ち、本発明は下記のインク組成物および インクジェット記録方法である。

1. 染料が水性媒体中に溶解または分散しており、少な くとも1種の水溶性有機溶剤を含有するインク組成物で あって、該染料が下記一般式(1)~(3)で表される 化合物から選択される少なくとも1種の水溶性染料であ り、かつ下記一般式(I)で表される化合物を含有する ことを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

[0009]

【化9】

【0010】(一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR 20 ³は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ 基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、ア リール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイ オン性親水性基を表す。R<sup>4</sup>は、下記複素環基の群1か ら選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但 し、一般式(1)で表される水溶性染料は分子中に少な くとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群1

[0011]

$$\begin{array}{c|c}
R^{5} & N = N - R^{6} \\
N & Z_{a} \\
Z_{c} - Z_{b}
\end{array}$$

【0014】(一般式(2)中、R<sup>6</sup>は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、オリール基、アリールを表す。 Zaは、-N=、-NH-、または-C(R<sup>11</sup>)=を表す。 ZbおよびZcは、各々独立して、-N=または-C(R<sup>11</sup>)=を表す。ここで、R<sup>11</sup>は水素原子または非金属置換基を表す。R<sup>6</sup>\*

\*は、下記複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

#### 複素環基の群 2

[0015]

【化12】

【0016】一般式(3) 【0017】 【化13】

【0018】(一般式(3)中、R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>8</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコ

キシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スのルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>10</sup>は、下記複素環基の群3から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(3)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群3

[0019]

【化14】

[0025]

【0020】一般式(I)

[0021] 【化15】

【0022】 (上記一般式 (I) 中、R<sup>101</sup>およびR<sup>102</sup> は、各々独立して、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複 素環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族 オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スル ホニル基、置換もしくは無置換のカルバモイル基、また 30 は置換もしくは無置換のチオカルバモイル基を表す。R 103は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、脂肪族オキシ 基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ア シルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香 族オキシカルボニルオキシ基、置換もしくは無置換のア ミノ基、またはヒドロキシ基を表す。但し、R101とR 102、R102とR103、R103とR101は、互いに結合し て、2、2、6、6-テトラアルキルピペリジン骨格を 除いた5~7員環を形成してもよい。)

2. 一般式(I) で表される化合物が、一般式(IA) お 40 よび (IB) で表される化合物を含有することを特徴とす る上記1に記載のインク組成物。

[0023]

【0024】 (一般式 (IA) および (IB) 中、R<sup>101</sup>お 20 よびR<sup>102</sup>は、一般式(I)の場合と同義である。R<sup>111</sup> ~R<sup>113</sup>は、一般式(I)のR<sup>101</sup>と同義である。) 3. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有 する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、 受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法で あって、インク滴が上記1または2に記載のインク組成 物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細 に説明する。本発明のインク組成物は、上記一般式 (1)~(3)で表される水溶性染料から選択される少 なくとも1種を含有する。上記一般式(1)~(3)で 表される水溶性染料は、光堅牢性が良好であるととも に、色相が良好であるという特長を有する。前記一般式 (1)~(3)で表される水溶性染料の中でも、特にイ エロー染料は、吸収スペクトルのピークがシャープな形 状を示し、好ましい。さらに、染料の水溶液の吸収スペ クトルのλmax (nm) の吸光度 I λmaxと、λma x+70 (nm) の吸光度 I  $\lambda_{max+70}$  との比(I  $\lambda$ max+70/ I 1 max) が、0.2以下であるイエロー染料 が好ましい。

【0026】一般式(1)~(3)中、R1、R2、 R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原 子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアル キル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、 アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表すアルキル基 には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキ ル基が含まれる。該アルキル基としては、炭素原子数が 1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒ

50 ドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原

子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tーブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3ースルホプロピル、および4ースルホブチルが含まれる。

【0027】R¹、R²、R³、R⁵、R⁻、およびR°が表 すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキ ル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シク ロアルキル基としては、炭素原子数が5~12のシクロ アルキル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性 10 基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキ シルが含まれる。ド¹、R²、R³、R⁵、R⁻、およびR° が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基 および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基 としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ま しい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。ア ラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチル が含まれる。

【0028】R¹、R²、R³、R⁵、R²、およびR°が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無 20 置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、pートリル、pーメトキシフェニル、oークロロフェニル、およびmー(3ースルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0029】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表 すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基 および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチ 30 オ基としては、炭素原子数が1~12のアルキルチオ基 が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれ る。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチル チオが含まれる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup> が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチ オ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリー ルチオ基としては、炭素原子数が6~12のアリールチ オ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、および イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例に は、フェニルチオ基およびpートリルチオが含まれる。 【0030】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表 すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カル ボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。なかで も、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ 基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩 の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例に は、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリ ウムイオン)、アンモニウムイオン、および有機カチオ ン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれ る。

【0031】一般式(3)中、R®は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

【0032】R<sup>s</sup>が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。R<sup>s</sup>が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tーブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3ースルホプロピルおよび4ースルホブチルが含まれる。

【0033】R<sup>8</sup>が表すアルコキシ基には、置換基を有 するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれ る。アルコキシ基としては、炭素原子数が1~12のア ルコキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル 基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基 の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メト キシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキ シプロポキシが含まれる。R<sup>8</sup>が表すアリール基には、 置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が 含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7~12 のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル 基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、 およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例に は、フェニル、pートリル、pーメトキシフェニル、o -クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミ ノ)フェニルが含まれる。

【0034】R<sup>8</sup>が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6~12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ、pーメトキシフェノキシおよび。ーメトキシフェノキシが含まれる。R<sup>8</sup>が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2~12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3,5ージスルホベンズアミドが含まれる。

50 【0035】R<sup>s</sup>が表すスルホニルアミノ基には、置換

基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基が好ましい。スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。 R<sup>8</sup>が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には 10イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、よトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0036】R<sup>8</sup>が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1~12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。R<sup>8</sup>が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1~12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

【0037】R<sup>s</sup>が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6~1.のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ 30基の例には、フェニルチオおよびpートリルチオ基が含まれる。R<sup>s</sup>が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0038】R<sup>s</sup>が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が 40含まれる。置換基の例にはアルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。R<sup>s</sup>が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。\*

\*スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基 およびジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基 が含まれる。

【0039】R<sup>®</sup>が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。R<sup>®</sup>が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0040】R<sup>8</sup>が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。R<sup>8</sup>が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノおよび2ークロロアニリノが含まれる。

【0041】R<sup>s</sup>が表すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニウムイオン、および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0042】一般式(2)中、Zaは、-N=、-NH ー、または-C(R<sup>11</sup>)=を表し、ZbおよびZcは、 各々独立して、-N=または-C(R<sup>11</sup>)=を表し、R <sup>11</sup>は水素原子または非金属置換基を表す。R<sup>11</sup>が表す非 金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、ア ラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチ オ基、またはイオン性親水性基が好ましい。置換基の各 々は、前記R<sup>1</sup>が表す各々の置換基と同義であり、好ま しい例も同様である。一般式(2)に含まれる2つの5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

[0043]

【化17】

20

【0044】一般式(1)中、R⁴は複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群1に示す複素環基の中でも、1,2,4−チアジアゾール、1,3,4−チアジアゾール、およびイミダゾールが好ましい。

【0045】一般式(2)中、R<sup>6</sup>は、複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基はさらに置換基を有していてもよい。群2に示す複素環基の中でも、1,2,4ーチアジアゾール、1,3,4ーチアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベン20ゾオキサゾールが好ましい。

【0046】一般式(3)中、R<sup>10</sup>は、複素環基の群3から選ばれるいずれかの置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1~12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群3に示す複素環基の中でも、1,2,4~チアジアゾール、1,

3, 4-チアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

【0047】一般式(1)~(3)で表される水溶性染 料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含 む。一般式(1)~(3)中の、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、 R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>がイオン性親水性基である水溶性染 料の他、一般式(1)~(3)中の、R1~R11がさら にイオン性親水性基を置換基として有する水溶性染料が 含まれる。この様に、水溶性染料は分子中にイオン性親 10 水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分 散性が良好である。イオン性親水性基には、スルホ基、 ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが 含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好 ましく、スルホ基が特に好ましい。また、水溶性染料 は、分子中に2種以上のイオン性親水性基を含んでいて もよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カ ルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。カル ボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、 塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニ ウムイオン、および有機カチオン (例、テトラメチルグ アニジウムイオン) が含まれる。

【0048】以下に一般式(1)で表される水溶性染料の具体例( $1-1\sim1-16$ )、一般式(2)で表される水溶性染料の具体例( $2-1\sim2-20$ )、および一般式(3)で表される水溶性染料の具体例( $3-1\sim3-12$ ))を示すが、本発明に用いられる染料は下記の具体例に限定されるものではない。

[0049]

30 【化18】

[0050]

21 1-5

22

1-6

1-7

1 - 8

[0051]

【化20】

1-9
NaO<sub>3</sub>S
N=N-N-N-SO<sub>3</sub>Na

1-10
HO
NH-C
H<sub>3</sub>C
N=N-N-N-SO<sub>3</sub>Na
NaO<sub>3</sub>S
NaO<sub>3</sub>S
SO<sub>3</sub>Na

### 1 - 11

N-N-SO<sub>3</sub>Na  $C_2H_4SO_3Na$ 

### 1-12

H<sub>3</sub>C N=N CH<sub>2</sub>COOH CH<sub>2</sub>COOH CH<sub>2</sub>COOH 30 [4½ 2 1 ]

[0052]

[0053] [化22]

SO<sub>3</sub>Na

HOOC NHO SO<sub>3</sub>Na

【0054】 【化23】

2-4
NNNH

2-5

SONB

10

2-6

31

2-7

2-8

2 - 9

2-10

【0056】 【化25】 \*SO<sub>3</sub>Na 【0057】 【化26】

2-16

# [0058]

# 【化27】

COOH

30

[0059]

【化28】

3-1 NC CH<sub>3</sub>

【0060】 【化29】

【0061】 【化30】

20

30

【0062】一般式(1)~(3)で表される水溶性染 料は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応 によって合成することができる。 該水溶性染料は特願 2 001-15614号明細書に記載されている方法を用 いて合成できる。

【0063】本発明のインク組成物100質量部中は、 一般式(1)~(3)で表される染料(以下、単に「染 料」ともいう)を0.2質量部以上20質量部以下含有 ンクには、染料とともにフルカラーの画像を得るためや 色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用 することが出来る染料の例としては以下を挙げることが 出来る。

【0064】イエロー染料としては、例えばカップリン グ成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン 類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化 合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例 えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物 類を有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料や 50 料のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフ

モノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料;例 えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のような キノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキ ノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染 料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これら の染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロ ーを呈するものであっても良く、その場合のカウンター カチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機 するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用イ 40 のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アン モニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さ らにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであ ってもよい。

> 【0065】マゼンタ染料としては、例えばカップリン グ成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類 を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料:例えばカ ップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾ ール類を有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染 料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染

ェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウ ム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アント ラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサ ジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることがで きる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して 初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合 のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウム のような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウ ム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであっ てもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマー 10 カチオンであってもよい。

【0066】シアン染料としては、例えばインドアニリ ン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染 料;シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染 料のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、ト リフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボ ニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染 料;例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフ トール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリ ルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げること 20 ができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離 して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場 合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウ ムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニ ウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであ ってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマ ーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ染料などの ブラック染料も使用することが出来る。

【0067】次いで、上記一般式(I)で表される化合 物について説明する。一般式(I)で表される化合物 は、褪色防止剤として作用し、配合することにより本発 明のインク組成物は堅牢性が更に強化され、耐水性も良 好となる。上記一般式 (I) 中、R<sup>101</sup>およびR<sup>102</sup>は、 水素原子、脂肪族基(好ましくは炭素数1~10、例え ばメチル基、エチル基、tーブチル基、オクチル基、メ トキシエトキシ基)、芳香族基(好ましくは炭素数6~ 12、例えばフェニル基、p-クロロフェニル基、ナフ チル基)、複素環基(好ましくは5~7員、炭素数4~ 6、ヘテロ原子として、窒素、酸素、硫黄等を含有す リジノ基、1-モルホリノ基)、アシル基(好ましくは 炭素数2~12、例えばアセチル基、ピバロイル基、メ タクリロイル基、ベンゾイル基)、脂肪族オキシカルボ ニル基(好ましくは炭素数2~12、例えばメトキシカ ルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基)、芳香 族オキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~12、例 えばフェノキシカルボニル基)、脂肪族スルホニル基 (好ましくは炭素数1~10、例えばメタンスルホニル 基、ブタンスルホニル基)、芳香族スルホニル基(好ま しくは炭素数6~12、例えばベンゼンスルホニル基、

p-トルエンスルホニル基)、置換および無置換のカル バモイル基(好ましくは炭素数1~12、例えばカルバ モイル基、Nーメチルカルバモイル基、Nーフェニルカ ルバモイル基)、または置換および無置換のチオカルバ モイル基(好ましくは炭素数1~12、例えばチオカル バモイル基、Nーメチルチオカルバモイル基、Nーフェ ニルチオカルバモイル基)を表す。

【0068】R103は、脂肪族基(好ましくは炭素数1 ~10、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、オ クチル基、メトキシエトキシ基)、芳香族基(好ましく は炭素数6~10、例えばフェニル基、ロークロロフェ ニル基、ナフチル基)、脂肪族オキシ基(好ましくは炭 素数1~10、例えばメトキシ基、オクチルオキシ 基)、芳香族オキシ基(好ましくは炭素数6~12、例 えばフェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基)、脂肪 族チオ基(好ましくは炭素数1~10、例えばメチルチ オ基、オクチルチオ基)、芳香族チオ基(好ましくは炭 素数6~12、例えばフェニルチオ基、p-メトキシフ ェニルチオ基)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2 ~12、例えばアセトキシ基、ピバロイルオキシ基、p -クロロベンゾイル基)、脂肪族オキシカルボニルオキ シ基(好ましくは炭素数2~12、例えばメトキシカル ボニルオキシ基、オクチルオキシカルボニルオキシ 基)、芳香族オキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭 素数7~12、例えばフェノキシカルボニルオキシ 基)、置換もしくは無置換のアミノ基(好ましくは炭素 数0~8置換基としては例えば脂肪族基、芳香族基、ア シル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基等の 置換したアミノ基)、複素環基(好ましくは5~7員、 炭素数4~6、ヘテロ原子として、窒素、酸素、硫黄等 を含有する、例えば2-ピリジル基、4-ピリジル基、 1-ピペリジノ基、1-モルホリノ基)、ヒドロキシ基 を表す。可能な場合には、R<sup>101</sup>とR<sup>102</sup>、R<sup>102</sup>と R<sup>103</sup>、R<sup>103</sup>とR<sup>101</sup>は、互いに結合して5~7員環 (例えばピペリジン環、ピラゾリジン環) を形成しても よい。但し、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジ ン骨格を形成する場合を除く。

【0069】また、これらの置換基は更に置換されてい てもよく、例えばハロゲン原子、アルキル基(シクロア る、例えば2-ピリジル基、4-ピリジル基、1-ピペ 40 ルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含 む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ 基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アル コキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ 環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボ ニルオキシ、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルア ミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボ ニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ス 50 ルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニ

ルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリール チオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ 甚、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及 びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカ ルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル 基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィ ノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフ ィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0070】本発明の一般式(Ⅰ)で表される化合物 平6-97334号公報の一般式(I)、特開平2-1 48037号公報の一般式(I)、同2-150841 号公報の一般式(I)、同2-181145号公報の一 般式(I)、同3-266836号公報の一般式

(I)、同4-350854号公報の一般式 (IV)、同 5-61166号公報の一般式(I)等で表される化合 物を包含する。一般式(I)で表される化合物は、上記 一般式 (IA) および (IB) で表される化合物が好まし く、より優れた効果が得られる。

【0071】一般式 (IA) および (IB) において、R 101およびR 102は、一般式 (I) の場合と同義である。 また、R<sup>111</sup>~R<sup>113</sup>は、一般式(I)のR<sup>101</sup>と同義で ある。

【0072】一般式 (IA) 中、R 101およびR 102は、水 素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基であること が好ましく、脂肪族基か芳香族基であることがより好ま しい。またR111とR112は、水素原子、アシル基、脂肪\*

(I-1)

\*族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、ス ルホニル基、置換および無置換のカルバモイル基または 置換および無置換のチオカルバモイル基であることが好 ましく、水素原子、アシル基、スルホニル基、置換およ び無置換のカルバモイル基または置換および無置換のチ オカルバモイル基であることがより好ましい。

【0073】一般式 (IB) 中、R 101は、脂肪族基、芳 香族基、複素環基、アシル基、脂肪族スルホニル基また は芳香族スルホニル基であることが好ましく、脂肪族、 は、特公平6-97332号公報の一般式(I)、特公 10 複素環基、アシル基であることがより好ましい。またR 102は、水素原子、脂肪族基または芳香族基であること が好ましく、水素原子または脂肪族基であることがより 好ましい。 R113は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 複素環基またはアシル基であることが好ましく、水素原 子または脂肪族基であることがより好ましい。

> 【0074】一般式(IA)で表される化合物は、ヒドラ ジン誘導体のアルキル化、アシル化、スルホニル化、ま たはカルバモイル化などにより合成することができる。 また一般式 (IB) で表される化合物は、ヒドロキシルア 20 ミン誘導体のアルキル化、アシル化などにより合成する ことができる。

【0075】一般式(I)で表される化合物の具体的化 合物例を以下に示すが、これらに限定されるものではな

CH2CH2SO3Na

[0076] 【化31】

CH2CO2Na NaO3SH2CH2C

【化32】

[0077]

$$\begin{array}{c} 45 \\ \text{(I-11)} \\ \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{N}-\text{C} \\ \\ \\ \text{OC}_{8}\text{H}_{17}(\text{n}) \end{array} \qquad \begin{array}{c} 46 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{N}-\text{N}-\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}$$

[0079]

[0078] 【化33】

【化34】 20

(I-21)

$$H_3C$$
 $N-N-S$ 
 $H_3C$ 
 $O$ 
 $O$ 
 $O$ 
 $O$ 
 $O$ 

30

40

(I-23)

(1-24)NaO<sub>3</sub>SH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C NaO3SH2CH2C

(I-25)

$$\begin{array}{c} \text{(I-31)} \\ \text{H}_{3}C \\ \text{H}_{3}C \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CI} \\ \text{H} \\ \text{CO}_{2}C_{12}H_{25}(n) \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & H \\
 & O \\$$

(1-35) 
$$H_3C$$
  $N-N-C-N-SO_3Na$ 

[0080] [化35]

$$(I-43) \qquad (I-44) \\ O \qquad S \\ N-N-C-N-CH_2CH_2SO_3Na \qquad N-N-C-N-C-N-SO_2N(C_6H_{13}(n))_2$$

## [0081]

[0082]

[0083]

50 【化38】

[0086] 【化41】

\* \* [
$$\text{(I-81)}$$
 (I-82)  
HO N OCH<sub>2</sub>CH-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> HO N OCH<sub>2</sub>CH-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

(I-84)

(I-85)

(I-86)

$$H_{3}C$$
 N—CONH—CH<sub>2</sub>COO—CH<sub>2</sub>CH  $C_{6}H_{13}$  [12 4 3 ]

[0088]

$$(I-87) \quad HO \quad N-CON-CO \quad C_{2}H_{5} \quad (t)C_{5}H_{11}$$

$$(I-88) \quad HO \quad NHSO_{2} \quad C_{6}H_{17}(t)$$

$$(I-89) \quad HO \quad N-CONH-\left(OC_{2}H_{4}\right)_{3} \quad O \quad C_{15}H_{31}$$

$$(I-90) \quad HO \quad N \quad C_{8}H_{17}(t) \quad HO \quad N \quad NHCO \quad C_{6}H_{13}$$

$$(I-91) \quad NHCO \quad C_{6}H_{13}$$

$$(I-92) \quad OC_{8}H_{17}(t) \quad HO \quad N \quad H \quad OC_{5}H_{11}(t)$$

$$(I-92) \quad OC_{8}H_{17} \quad OCH_{3} \quad HO \quad N \quad H \quad CO_{2}C_{12}H_{25}$$

$$(I-94) \quad HO \quad N \quad H \quad OC_{16}H_{33}$$

【0089】一般式(I)の化合物の添加量は、前記染料に対して1~10000モル%、好ましくは10~500モル%であり、必要に応じて2種類以上の化合物を任意の割合で混合して使用することもできる。さらに併記の化合物とも併用できる。

55

【0090】本発明のインク組成物は、水性媒体中に前記の染料と一般式(I)で表される化合物を溶解および 40/または分散させることによって調製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0091】本発明において用いることができる水混和 ルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例え 性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノー ば、ホルムアミド、N、Nージメチルホルムアミド、ル、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブ N、Nージメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシ タノール、イソブタノール、secーブタノール、tー ド、スルホラン、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピ ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキ 50 ロリドン、Nービニルー2ーピロリドン、2ーオキサゾ

サノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコー ル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコー ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキ サンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサ ントリオール、チオジグリコール)、アミン(例えば、 エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー ルアミン、Nーメチルジエタノールアミン、Nーエチル ジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリ ン、エチレンジアミンン、ジエチレントリアミン、トリ エチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチ ルプロピレンジアミン) およびその他の極性溶媒(例え ば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、 N. N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシ ド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピ

リドン、1、3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、ア セトニトリル、アセトン)が挙げられる。なお、これら 水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0092】上記水混和性有機溶剤は、インク組成物に 対して、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下、 より好ましくは1質量%以上50質量%以下の範囲で用 いられる。

【0093】本発明のインク組成物をインクジェット記 録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での 乾操による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、イン 10 クを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線 吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分 散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、p H調整剤、消泡 剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用する ことができる。

【0094】本発明に使用される乾燥防止剤としては、 水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的 な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコー ル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、 チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー 20 1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリ オール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、ト リメチロールプロパン等に代表される多価アルコール 類、エチレングリコールモノメチル (又はエチル) エー テル、ジエチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブ チル) エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエー テル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリド ン、1、3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エ チルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルス 30 ルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセ トンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合 物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリ ン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好 ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし 2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク 中に1. 0質量%以上50質量%以下含有することが好 ましい。

【0095】本発明に使用される浸透促進剤としてはエ タノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ) エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキ サンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウ ム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を 用いることができる。これらはインク中に10質量%以 上含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け (プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用す るのが好ましい。

【0096】本発明で画像の保存性を向上させるために 使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-1856 77号公報、同61-190537号公報、特開平2- 50 -299465号に記載されている。本発明においてポ

782号公報、同5-197075号公報、同9-34 057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合 物、特開昭46-2784号公報、特開平5-1944 83号公報、米国特許第3214463号等に記載され たベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号 公報、同56-21141号公報、特開平10-881 06号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特 表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン 系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 2423 9号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサ ゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発 する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができ る。

【0097】本発明で画像の保存性を向上させるために 使用される酸化防止剤としては、一般式(I)で表され る化合物と共に、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防 止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤として はハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアル コキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミ ン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン 類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル 錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチデ ィスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないし J項、同No. 15162、同No. 18716の65 0頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 3 07105の872頁、同No. 15162に引用され た特許に記載された化合物や特開昭62-215272 号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物 の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用すること

【0098】本発明に使用される防黴剤としてはデヒド ロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピ リジンチオンー1ーオキシド、pーヒドロキシ安息香酸 エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。尚、 これらの詳細については「防菌防黴剤事典」(日本防菌 防黴学会事典編集委員会編)等に記載されている。ま た、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸 ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピ ルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトー ル、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾ トリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に 0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

【0099】さらに本発明において、画像保存性や表面 光沢性を改良する目的でポリマー微粒子分散物を用いる ことが出来る。これらの詳細については特願平2000

リマー微粒子分散物を用いる場合、平均粒子サイズが  $\mu$  m以下であることが好ましく、インク中のポリマー微粒子分散物の固形分含有率が 0.05 質量%以上 30 質量%以下であることが好ましい

【0100】本発明に使用されるpH調整剤は、pH調 節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事がで き、pHが4.5以上10.0以下となるように添加す るのが好ましく、pHが6以上10.0以下となるよう 添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基 性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のも 10 のとして有機酸、無機酸等が挙げられる。有機塩基とし てはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン などが挙げられる。無機アルカリとしては、アルカリ金 属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチ ウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナ トリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなど が挙げられる。また、有機酸としては酢酸、プロピオン 酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げ られる。無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙 20

【0101】本発明に使用される表面張力調整剤として はノニオン、カチオン、アニオンあるいは両性界面活性 剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては 脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼン スルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジア ルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエ チレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、 ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンア ルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエ ーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタ ン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪 酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリ セリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレ ンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチ レン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるS URFYNOLS (AirProducts&Chem icals社)も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチルーN-アルキルアミンオキシドのようなアミン 40 オキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開 昭59-157636号の第(37)~(38)頁、リ サーチディスクロージャーNo. 308119(198 9年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことが できる。本発明のインクの表面張力は、これらを使用し てあるいは使用しないで、20mN/m以上60mN/ m以下が好ましく、さらに好ましくは25mN/m以上 45mN/m以下である。本発明のインクの粘度は30 mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に 調整することがより好ましいので、粘度を調製する目的 50

で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)ー材料の開発動向・展望調査ー」(シーエムシー、1997年)162~174頁に記載されている。

【0102】また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0103】本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-15398号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

【0104】以下に本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み $10\mu$ m以上 $250\mu$ m以下、坪量は $10g/m^2$ 以上 $250g/m^2$ 以下が望ましい。

【0105】支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフイルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群

青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0106】支持体上に設けられるインキ受容層には、 顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白 色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カ オリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、 珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウ ム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオラ イト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、 硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグ メント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹 10 脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有さ れる白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細 孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成 非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸 及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使 用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望まし い。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

【0107】インク受容層に含有される水性バインダー としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリ ビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カ 20 ゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒド ロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリ アルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導 体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、 アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられ る。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用 して用いることができる。本発明においては、これらの 中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリ ビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層 の耐剥離性の点で好適である。

【0108】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他 に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜 剤その他の添加剤を含有することができる。インク受容 層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ま しい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いら れる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-283 25号、同54-74430号、同54-124726 号、同55-22766号、同55-142339号、 同60-23850号、同60-23851号、同60 -23852号、同60-23853号、同60-57 836号、同60-60643号、同60-11883 4号、同60-122940号、同60-122941 号、同60-122942号、同60-235134 号、特開平1-161236号の各公報、米国特許24 84430号、同2548564号、同3148061 号、同3309690号、同4115124号、同41 24386号、同4193800号、同4273853 号、同4282305号、同4450224号の各明細 書に記載がある。特開平1-161236号公報の21

料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用い ると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が 改善される。

【0109】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、 これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望まし い。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリ アミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリ アミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロラ イド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダル シリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特に ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適であ る。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の 全固形分に対して1質量%以上15質量%以下が好まし く、特に3質量%以上10質量%以下であることが好ま LW

【0110】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜 鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等の ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。 これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。界面活性剤 は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは 帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特 開昭62-173463号、同62-183457号の 各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオ 口化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水 性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例に は、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物 (例、フッ素油) および固体状フッ素化合物樹脂 (例、 四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合 物については、特公昭57-9053号(第8~17 30 欄)、特開昭61-20994号、同62-13582 6号の各公報に記載がある。

【0111】硬膜剤としては、特開平1-161236 号公報の222頁に記載されている材料等を用いること が出来る。

【0112】その他のインク受容層に添加される添加剤 としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増 白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げ られる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。 【0113】記録紙及び記録フィルムには、バックコー ト層を設けることもでき、この層に添加可能な成分とし ては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられ る。バックコート層に含有される白色顔料としては、例 えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオ リン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化 チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイ ト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、 珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリ カ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミ ニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイ 2~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材 50 サイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白

色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アク リル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイク ロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が 挙げられる。

【0114】バックコート層に含有される水性バインダ ーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレ ン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シ ラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオ ン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチル ピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテ ックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が 挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分 としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐 剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0115】インクジェット記録紙及び記録フィルムの 構成層(バック層を含む)には、ポリマーラテックスを 添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、 カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物 性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについ 20 ては、特開昭62-245258号、同62-1316 648号、同62-110066号の各公報に記載があ る。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラ テックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れ やカールを防止することができる。また、ガラス転移温\*

(イエロー用インク液組成)

イエロー染料 (化合物No. 1-1) 14. 7g/1ジエチレングリコール 160g/1 150g/1 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 130g/1トリエタノールアミン 0.8g/1ベンゾトリアゾール 0.06g/1 2.5g/1PROXEL XL2 サーフィノール465 10g/19. 45g/1一般式 (I) の化合物 (化合物 No. I-13)

【0119】さらに染料種、添加剤を変えることによ り、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタイ ンク、ライトシアンインク、ブラックインクを調製し、

\*度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、 カールを防止できる。

【0116】本発明のインク組成物は、インクジェット の記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力 を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素 子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式 (圧 カパルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに 照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響イン クジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、 セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニル 10 生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブル ジェット(登録商標))方式等に用いられる。インクジ エット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低い インクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ 色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良す る方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### [0117]

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、 本発明はこれに限定されるものではない。

【0118】 (実施例1) 下記の成分に脱イオン水を加 え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1 時間撹拌した。その後KOH水溶液(10mol/ 1) にてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロ フィルターで減圧濾過しイエロー用インク液を調製し

表1に示すインクセット101を作成した。

[0120]

【表1】

	ライト	マゼンタ	ライト	シアン	イエロー	ブラック
	マゼンタ	L	シアン			Ĺ
染料 (g/l)	A – 1	A-1	A-2	A-2	1-1	A-5
	7.5	30.0	8.75	35.0	14.7	20.0
						A-6
		<b>]</b>		ŀ		20.0
						A-7
			ł	1		20.0
				İ		A-3
シャエチレンク・ロコール	50	112	130	200	160	21.0
	ου	112	130	200	190	20
(g/l) 尿薬	37	46	_	l _		
(g/l)	υ,	30				_
ク・リセリン	130	130	150	180	150	100
(g/l)	-00	100	100	100	100	120
トリエチレンク・リコール	130	140	130	140	130	_
モノフ・チルエーテル						_
(g/l)						
シャエチレンク・リコール	-	-	_	_	_	230
モノフ・チルエーテル						200
(g/l)						
2-ピーロット・ソ	-	-	-	-	_	81
(g/l)		İ				
一般式①の化						
合物(I·13)					9.45	
(g/l)	_	_	-	_	9.40	
サーフィノール 465	10	10	10	10	10	
(g/l)	10	10	10	10	10	_
サーフィノール STG	_	_		_	_	8.5
(g/l)						6.0
トリエタノールアミン	6.9	7.0	6.0	6.7	0.8	18.9
(g/l)			0.0	<b>G.</b> .		10.5
<b>ペーンソートリアソール</b>	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
(g/l)						2.20
Proxel XL2	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8
(g/l)		A				
脱イオン水を加	え、1リック	ターとする。				

[0121]

A-2

A-1

A-3

[0122]

【化45】

$$A-5$$
 $OC_2H_5$ 
 $OH$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $OC_2H_5$ 
 $OH$ 
 $O$ 

$$A-7$$
 $OC_2H_5$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $NH_2$ 
 $H_4NOOC$ 
 $C_2H_5O$ 
 $H_4NO_3S$ 

【0123】同様に染料および一般式(I)で示される 化合物を下記表2の如く変更し、インクセット102~ 108を作成した。一般式(I)で示される化合物の添 20 ×:滲みにより判読不可能 加量は、染料に対して、100モル%になるようにし た。

【0124】また、染料を上記A-3に変更した以外 は、インクセット101と同一処方で比較用のインクセ ット109を作成した。また、一般式(I)で示される 化合物を用いない以外はインクセット101と同処方で 比較用のインクセット110を作成した。

【0125】次にこれらのインクセット101~110 をインクジェットプリンターPM670C (EPSON ム (株) 製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに 画像を印刷し、以下の評価を行った。

### 【0126】1)吐出安定性

カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのイ ンクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の 基準で評価した。

A:印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B: 印字の乱れのある出力が発生する

C:印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0127】2) 細線の滲み

①イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パタ ーンを印字し目視にて評価を行った。

〇:滲みなし

△:多少滲んでいるが判読は可能

×:滲みにより判読不可能

2プラックについてはイエローインクをベタに印字した 後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの 評価も行った。

〇:滲みなし

△:多少滲んでいるが判読は可能

【0128】3)画像保存性

イエローのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価 を行った。

68

①光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて 測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像 にキセノン光(8万5千ルックス)を30日照射した 後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率Cf/Ci×100を求 め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1,

1. 5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残 社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイル 30 存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合 をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。 ②熱堅牢性については、80℃15%RHの条件下に3 0日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310 にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率につ いて反射濃度が1,1.5,2の3点にて評価し、いず

れの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点 が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場 合をCとした。

【0129】4)耐水性

40 得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、風乾 した。浸漬前後の画像濃度を測定し、以下の基準で耐水 性を評価した。

A:残存濃度が80%以上

B:残存濃度が60%以上80%未満

C:残存濃度が60%未満

[0130]

【表2】

7		
	•	

インク セット	染料	一般式(I) の化合物	吐出 安定性	光 堅 牢性	無 壁 牢性	組織の 滲み①	細線の	耐水性	備考
101	1.1	I ·13	A	A	Α	0	0	Α	本発明
102	1.2	I ·24	A	Α	Α	0	0	A	本発明
103	1.2	I -35	A	A	Α	0	0	A	本発明
104	2-1	I ·41	Α	A	Α	0	0	A	本発明
105	2-3	I-51	A	A	A	0	0	A	本発明
106	2-6	I -58	A	Α	A.	0	0	Α	本発明
107	3-1	I -61	A	Α	A	0	0	A	本発明
108	3-3	I -73	A	A	Α	0	0	Α	本発明
109	A-3	I -13	A	¢	С	Δ	Δ	В	比較
110	1-1		В	В	В	0	0	В	比較

【0131】表2に示される結果から以下のことが明か である。本発明のインク組成物(インクセット101~ 108)は、吐出安定性に優れ、耐候性(光および熱堅 牢性)および耐水性に優れた、細線の滲みのない画像が 得られる。一方、一般式(1)~(3)で表される染料 を用いないインク組成物 (インクセット109) は、吐 出安定性は良好であるが、耐候性(光および熱堅牢 性)、滲みおよび耐水性に劣る。一般式(I)で示され る化合物を用いないインク組成物 (インクセット11

\*性に劣る。

#### [0132]

【発明の効果】本発明のインク組成物は、取り扱い性・ 臭気・安全性等の点から有利な水性インクを用いてお り、吐出安定性が高く、優れた耐水性、色相、耐候性、 画質の画像が得られる。従ってインクジェット記録用の インクとして好ましく用いられる。本発明のインクジェ ット記録方法は、上記のインク組成物を用いているの で、良好な吐出安定性の基で、優れた耐水性、色相、耐 0) は、滲みには優れているが、吐出安定性および耐水\*20 候性および高画質の画像を与えることができる。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA01 BA15 BA33 BA56 BA59

4J039 BC02 BC03 BC05 BC07 BC16

BC19 BC33 BC34 BC36 BC40

BC43 BC50 BC51 BC52 BC53

BC54 BC55 BC65 BC77 BC79

BE06 CA03 EA21 EA35 EA38

EA41 EA42 EA44 EA46 GA24